

1/3,DS,BA/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

004348135

WPI Acc No: 1985-175013/198529

XRAM Acc No: C85-076431

Hardenable organopolysiloxane compsn. giving a rubbery elastic film -
contains polyvinyl end-blocked organopolysiloxane, mercaptoalkyl
polysiloxane and sensitisers

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
JP 60104158	A	19850608				198529 B
JP 86056257	B	19861201				198652 B

Priority Applications (No Type Date): JP 830 A 19831109; JP 83210544 A
19831109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60104158	A		7		

Abstract (Basic): JP 60104158 A

Compsn. (I) consists of 100 pts.wt. organopolysiloxane end-blocked with polyvinyl gps. and of formula (II), 0.1-50 pts.wt. mercaptoalkyl-contg. organopolysiloxane with at least two siloxane units of formula (III), and 0-10 pts.wt. sensitisers (IV). In (II), R1, R2 and R3 are independently monovalent hydrocarbon gps. contg. no unsatd. bonding; a is 2 or 3; and n is a positive integer. In (III), R4 is alkylene; R5 is a monovalent organic gp.; and b is 0, 1 or 2.

USE/ADVANTAGE - (I) can give a rubbery elastic film producing no surface tack under short irradiation with UV, radioactive or electron beam radiation. It can be used, e.g., as electrical insulating potting material or printed board coating material.

0/0

?

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-104158

⑫ Int.Cl.¹C 08 L 83/07
// C 08 L 83/07
83:08

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月8日

7016-4J

7016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑮ 特 願 昭58-210544

⑯ 出 願 昭58(1983)11月9日

⑰ 発明者 青木 寿 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

⑰ 発明者 原保昭 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

⑰ 発明者 近藤清宏 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

⑰ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑯ 代理人 弁理士 山本亮一

明細書の添付(内容に変更なし)

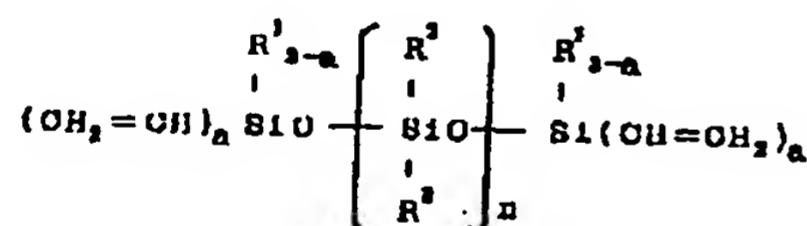
明細書

1. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1. A) 式



(ここで R¹、R²、R³ は同一または異なる不飽和結合を含まない直鎖状水素基、n は 2 または 3、a は正数) で示される分子両末端が多ビニル基で封端されたオルガノポリシロキサン

100 頁脚部

明細書の添付(内容に変更なし)

(ここで R⁴ はアルキレン基、R⁵ は 1 個の有機基、b は 0、1 または 2) で示されるシロキサン単位を分子中に少なくとも 2 個有するメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサン

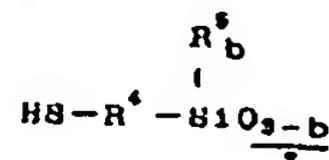
0.1 ~ 50 頁脚部

D) 増感剤

0 ~ 10 頁脚部

とからなることを特徴とする硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

B) 一般式



3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に短時間の紫外線、放射線、電子線照射で表面タックの全くないゴム弹性皮膜を与える硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

ゴム弹性皮膜を形成し得るシリコーン組成物について、両末端がヒドロキシ基で封端されたオルガノポリシロキサンに加水分解可能な多官能性レ

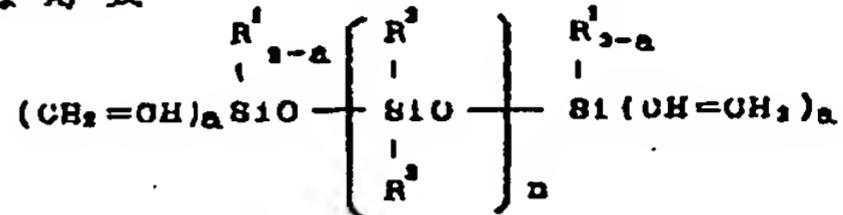
明細書の添付(内容に変更なし)

ランまたはシロキサンと重金属性カルボン酸塩などの触媒を添加し、これらを縮合反応させるもの、ビニルメチルポリシロキサンとオルガノハイドロシエンシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応させるものが一般的とされているが、この縮合反応によるものは硬化時間が長く、硬化時には縮合物の供給により取扱いが生じやすいという欠点があり、付加反応物についてはなりて以下のような低温ではキュアー性がわるく、焼却化性のものにはこれらのシロキサンを混合した後のボットタイフが数分以内であるという知い不利益があつた。

そのため、キュアー性のすぐれた紫外線照射で高強度化し得るメルカブト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物も検索されている(特公昭54-6512号公報、特公昭57-34318号公報参照)が、この組成物はこれから得られる硬化物

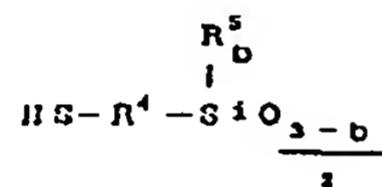
が表面タック性、ゴム強度に限界があり、ゴム弹性体として好ましい特性をもつものではなく、したがつてすぐれたゴム弹性皮膜を与えないという欠点があり、多官能性ビニル基含有オルガノポリシロキサンと有機過酸化物とからなる組成物を紫外線照射により硬化させるという方法(特開昭55-125123号公報参照)には硬化速度が遅いという不利益がある。

本発明はこのような不利益を解決した硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するもので、これは A) 式



(こゝに R^1 、 R^2 、 R^3 は同一または異種の不飽和結合を含まない1価炭化水素基、 a は 2 または 3、 n は正数) で示される分子端末端が多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンとし

重複構、B) 一般式

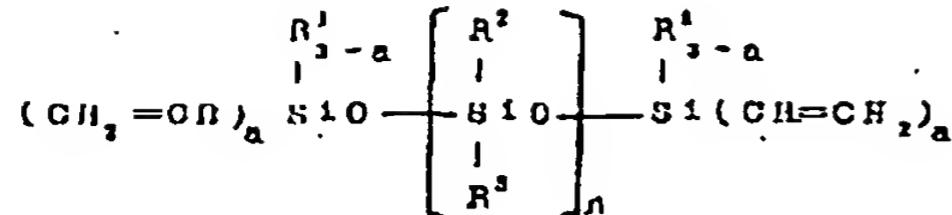


(こゝに R^1 はアルキレン基、 R^2 は 1 個の有機基、 b は 0、1 または 2) で示されるシロキサン單位を分子中に少なくとも 2 個有するメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサン 0.1 ~ 5.0 重量部、D) 増強剤 0 ~ 1.0 重量部、とかなることを特許とするものである。

これを説明すると、本発明者らは紫外線、放射線、電子線硬化性のオルガノポリシロキサンの改質について色々検討した結果、メルカブト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物において、このビニル基含有オルガノポリシロキサンとして前に前記したような式で示される多ビニル基で末端が封鎖されたオルガノポリシロキサンを選択し、またメルカブト基含有オルガノポリシロキサンとし

て前記した式で示されるシロキサン基を少なくとも 2 個有するメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサンを選択すれば、この組成物が 1 秒以下の紫外線照射あるいは数 mJ/cm² 以下の電子線照射で容易にしかも短時間で深部まで硬化して表面タックの全くないゴム弹性皮膜を与えるということを見出すと共に、このようにして得られたゴム弹性体は例えば伸長率が 500% にも達するものとすることができる。また、硬化時に体積の増益が非常に少なく、耐候性、耐久性にすぐれており、紫外線露光時にもエーティングによる物性劣化がないということを確認して本発明を完成させた。

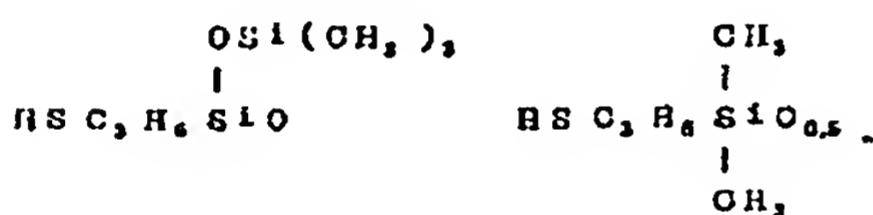
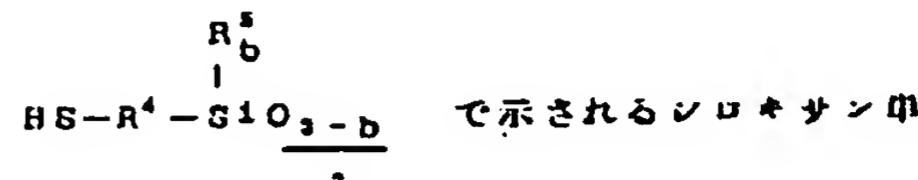
本発明のオルガノポリシロキサン組成物を構成する A) 成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンは式



で示されたものであり、この R^1 、 R^2 、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などアルキル基、キシレン基などのアルカリル基などで例示される。詳しくは炭素数が1～19の不飽和結合を含まない同一または異種の1価炭化水素基とされるものであるが、その分子鎖末端が多ビニル基で封鎖されていることが必要とされるので、前は2または3とし、またこのり前はこのオルガノポリシロキサンの25における粘度が30～10万cS、詳しくはこれを無溶剂施工するための利便性から500～20,000cSの範囲となるような数値とすればよい。

また、このオルガノポリシロキサン型成物を構

成するB)成分としてのメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサンは一般式



が例示される。このB)成分はA)成分としての多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンと反応させるものであることから、上記したシロキサン基をその分子中に少なくとも2個有するものとする必要があり、粘度は5～500cS(25℃)程度のものである。

本発明のオルガノポリシロキサン型成物は上記したA)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンとB)成分としてのメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサンとを均一に結合することによって得ることができるが、これらの配合比はA)成分100重量部に対し、B)成分が0.1重量部以下では目的とする弾性をもつ硬化膜を得ることができず、これを50重量部以上と

すると、エーシングによるゴム物性の劣化が著しく、初期のゴム弹性が持られず、硬度だけが高くなってしまい、ゴム物性が極端に劣るという不利が生じるので、A)成分100重量部に対しB)成分0.1～50重量部の範囲とする必要がある。しかし、この配合範囲内でこの副成物の硬化が遅いような場合にはこれにC)成分として公知の増感剤を添加してもよく、この増感剤としてはアセトフェノン、プロピオンフェノン、ベンゾフェノン、キサントーン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、1-クロロベンゾフェノン、1-エチルベンゾフェノン、1-ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトンなどが例示され、これらの添加量はその種類、必要とされる硬化速度などで適宜に定めればよいが、概ね前記したA)成分100重量部に

対し 1.0 質量部以下とすればよい。また、このオルガノポリシロキサン組成物には必要に応じポットライフ延長剤として作用するハイドロキノンなどのような酸化防止剤を 5.0 ~ 1,000 ppm の範囲で添加してもよく、またその使用目的においてはオルガノポリシロキサン、各種着色剤、光触媒およびチクソトロビー剤としての微粉末シリカ、酸化チタン、カーボンブラック、ワトボン、微粉末金属粉など、さらには可塑剤、強張剤、安定剤、接着促進剤、粘滑剤などを添加してもよい。なお、このオルガノポリシロキサン組成物は通常加溶剤のものとして使用されるが、場合によつては溶剤添加したものであつてもよく、この溶剤としてはヘキサン、ヘブタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ノナルエチルケトン、アセ

トンなどのケトオキシ類などが例示される。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は光（紫外線）あるいは電子線など、例えば 1.0 秒以下の紫外線照射、5 Mrad 以下の電子線照射によって容易にかつ速やかに硬化してゴム弹性をもつ硬化膜を与えるが、この光波としては紫外線の波長に適むキセノンランプ、低圧、中圧、高圧の水銀灯を、また電子線源としてはパンデグラフ型、共振変圧器型、有線型、ダイナミクロン型、高周波型の各種電子線加速器から放出される 5.0 ~ 1,000 KeV、好ましくは 100 ~ 300 KeV の範囲のエネルギーをもつ電子線を用いることがよい。更にくわしくは紫外線については単位長さ当たりの出力が 8.0 ~ 16.0 W/cm で発生波長が 365 nm が主波長にて 230 ~ 450 nm まで波長域を有するものを使用すればよく、照射時間は一般に数秒以下であるが、熱の影響を受けないためにも短時間であることが好ましく、それ故 1.0 秒

以下の照射時間が好ましい。電子線についてはスポットビームを高速照射するか、リニアフィラメントから連続したカーテン状のビームを照射すればよく、紫外線については電流入力 1.60 W/cm のランプ 1 灯につき 1 秒以下の照射時間の範囲とすればよい。なお、電子線の照射線量については 0.1 ~ 1.0 Mrad の範囲とすればよい。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した特性をもつてゐるので各種方面に広く使用することができ、これは従来公知の常温硬化性シリコーンゴムの用途、例えば電気绝缘性のポッティング材、プリント基板用コーティング材、ガラススリーブ用コーティング材、建築用シーリング材などとして实用とされるほか、プラスチック基材へのコーティング材、電気绝缘用含浸剤、撥水剤、さらには糊剤としても使用することができ、いずれの場合にも被処理面に機械的特性、耐熱性、耐候性、耐水性などにすぐれたゴム弹性をもつ健

化皮膜を与えるという有利性をもつてゐる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部は重量部、粘度は 25 ℃ における測定値を示したものである。

実施例 1.

両末端がトリビニルシリル基で封鎖された、粘度が 10.000 cS のジメチルポリシロキサン 9.5 部に、 $(HSO_2CH_2CH_2)(CH_3)SiO$ で示されるシロキサン基を分子中に 1.0 部含有する。両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、粘度が 25 cS のメルカブトプロピル基含有メチルポリシロキサン 5 部、微粉末シリカ 1.5 部、イーエチルベンゾフェノン 2 部およびハイドロキノン 500 ppm を添加し、これらを三本ロールに 2 回通してオルガノシロキサン組成物を作つた。

つぎにこの組成物を厚さ 2 mm のシート状に成形し、これに高圧水銀ランプ (160 W/cm) から

の紫外線を 80 cm の距離から 1.0 秒間照射したところ、硬化して第 1 表に示したような物性をもつ弾性をもつシートとなつた。

また、上記においてイーエチルベンゾフェノンを添加せずにしたねた副生成物から作つた以下 2 つのシートに、低エネルギー電子加速器（エネルギー・サイエンス社製）から 2 Mrad の電子線を照射したところ、これも弾性のすぐれたシートとなり、これは第 1 表に示したとおりの物性を示した。

なお、比較のため上記におけるジメチルポリシロキサンに代えて、両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位 9.5 モル%、ビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位 0.5 モル% の粘度が 10,000 cS のジメチルポリシロキサン（比較例 1）。両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が 9.5 モル%、ビニルメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が 0.5 モル% で粘度が 10,000 cS であるノチ

ビニルポリシロキサン(比較例2)および山木等
がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチル
シロキサン単位が95.0モル%、ビニルメチルシ
ロキサン単位が5.0モル%で粘度が10,000
cpsのメチルビニルポリシロキサン(比較例3)
を用いて上記と同様にしてオルガノポリシロキサ
ン粗成物を作り、これを厚さ2mmのシートとし、
これに上記と同様に紫外線、電子線を照射したと
ころ、得られた硬化物の物性は第1表に併記した
とおりであった。

明細書の添付(内容に変更なし)

硬化方式	試料番	表面 タック性	硬化状況	硬度		引張強度(kg/cm ²)	物性
				屈折率(%)	曲げ率(%)		
紫外線照射	実施例1	無	ゴム弹性体	10	44.5	8	能
	比較例1	有	生ゴム状	17	9.0	11	能
	2	有	ゴム状	31	1.0	5	能
電子線照射	実施例1	無	ゴム弹性体	13	48.0	10	能
	比較例1	有	生ゴム状	18	8.9	11	能
	2	有	ゴム状	35	2.0	6	能
紫外線照射	実施例1	無	ゴム弹性体	13	48.0	10	能
	比較例1	有	生ゴム状	18	8.9	11	能
	3	有	ゴム状	35	2.0	6	能

寒風例 2

両末端がジビニルメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位 97 モル%、シフェニルシロキサン単位 3 モル%からなる。粘度が 5,000 cS のメチルフェニルビニルシロキサン油状物 95 部に、両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メルカブトプロピル(メチル)シロキサン単位 50 モル%、ジメチルシロキサン単位 50 モル%からなる。粘度が 50 cS であるメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサン 8 部、微粉末シリカ 1.5 部、ハイドロキノン 50 ppm および増感剤としてのベンゾイシンエチルエーテル 2 部を添加してオルガノシロキサン組成物を作り、これを厚さ 2 mm のシートに成形してからこれに実施例 1 と同様に紫外線を照射したところ、第 2 表に示したとおりの物性をもつゴム弹性体となつた。

また上記において増感剤を添加しないほかは上

物性を示した。

手 続 補 正 書

昭和59年 2月 16 日

特許庁 長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第210544号

2. 発明の名称

硬化性オルガノボリシロキサン組成物

3. 補正をする者

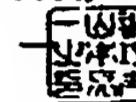
小作との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代 理 人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
東京メトロ銀座線 (03) 3556 0859

氏名 井島山本亮

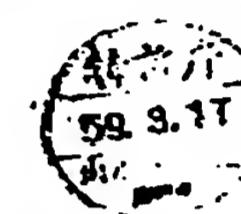


5. 補正命令の日付

発送日 昭和59年2月28日

6. 補正の対象

明細書

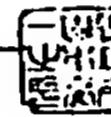


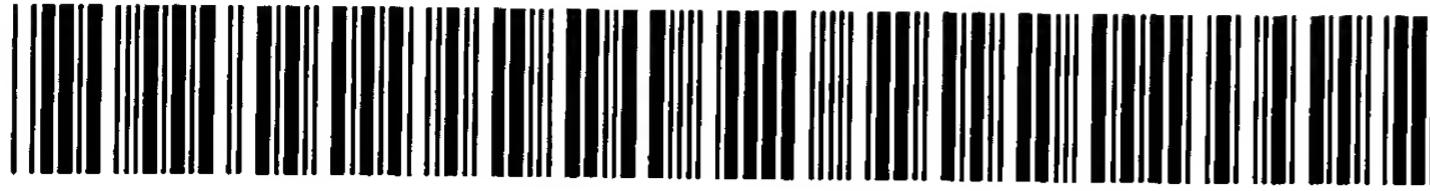
7. 補正の内容

明細書第1頁、2頁、3頁、4頁、17頁、19頁および
21頁を別紙のとおりタイプ併記したものと差換える。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井島山本亮





Creation date: 11-07-2003

Indexing Officer: ~~SMITRADARMBI - SUPAWAN MITRADARMBIDHAKS~~

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 10067374

Hoi Si. PONG

Legal Date: 20-05-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	FOR	19
3	NPL	3

Total number of pages: 24

Remarks:

Order of re-scan issued on